

Hirosi SHIRAI  
12/16/03-BSKB  
703-205-8000  
4760-0101P  
171

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年12月26日

出願番号  
Application Number: 特願2002-376731

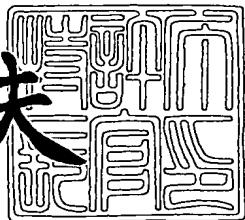
[ST. 10/C]: [JP2002-376731]

出願人  
Applicant(s): 日立マクセル株式会社

2003年10月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 02-346  
【提出日】 平成14年12月26日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 G11B 7/24  
【発明の名称】 光情報記録媒体及び光情報記録媒体の情報記録再生方法  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式  
会社内  
【氏名】 白井 寛  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式  
会社内  
【氏名】 田村 礼二  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式  
会社内  
【氏名】 梅澤 和代  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式  
会社内  
【氏名】 飯村 誠  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式  
会社内  
【氏名】 柏倉 章  
【特許出願人】  
【識別番号】 000005810  
【氏名又は名称】 日立マクセル株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100104880

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 古部 次郎

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 081504

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0115125

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光情報記録媒体及び光情報記録媒体の情報記録再生方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板と、  
前記基板上に設けられ、光照射を受けて結晶相から非晶質相に相変化することにより情報が記録される記録層と、

前記記録層に接して設けられ、当該記録層を相変化させて形成した非晶質相から結晶相に相変化することを抑制する消去防止層と、を備えることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 2】 前記消去防止層は、600°C以上の温度で物理的又は化学的に変化する元素又は化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の光情報記録媒体。

【請求項 3】 前記消去防止層は、少なくともコバルト元素又はコバルト化合物を含有する層であることを特徴とする請求項1記載の光情報記録媒体。

【請求項 4】 前記消去防止層は、厚さが1nm以上5nm以下であることを特徴とする請求項1記載の光情報記録媒体。

【請求項 5】 前記記録層は、前記基板側若しくは当該基板とは反対側からレーザ光を照射して情報の記録再生を行うことを特徴とする請求項1記載の光情報記録媒体。

【請求項 6】 結晶質の相変化型記録材料から形成され、波長500nm以下の光を照射することにより情報を記録する記録層と、

前記記録層に接して設けられ、前記光の照射によって、前記記録層への情報のオーバーライトを防止する消去防止層と、を備えることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 7】 前記消去防止層は、少なくとも酸化コバルト(IV)コバルト(I)を含有することを特徴とする請求項6記載の光情報記録媒体。

【請求項 8】 前記記録層は、前記相変化型記録材料を相変化させて形成した非晶質相に連続光を照射した際に、当該非晶質相が結晶相に相変化しないことを特徴とする請求項6記載の光情報記録媒体。

【請求項 9】 基板と、  
結晶質の記録層と、を備え、  
前記記録層の片側又は両側に、少なくともコバルト元素又はコバルト化合物を含有する層が形成されていることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 10】 前記記録層は、波長 500 nm 以下の光照射を受けて結晶相から非晶質相に相変化する際に、前記コバルト元素又はコバルト化合物が、物理的又は化学的に変化することを特徴とする請求項 9 記載の光情報記録媒体。

【請求項 11】 前記記録層は、900 °C 近傍で結晶構造が変化する前記コバルト元素又はコバルト化合物を含有する層を備えていることを特徴とする請求項 9 記載の光情報記録媒体。

【請求項 12】 基板上に形成された結晶質の相変化型記録材料からなる記録層と、

前記記録層に形成された非晶質記録マークが消去されることを防止するために当該記録層に接して設けられた消去防止層とを備えた光情報記録媒体に、

前記基板側若しくは当該基板とは反対側から、波長 500 nm 以下のレーザ光を前記記録層に照射して、情報の記録又は再生を行うことを特徴とする光情報記録媒体の情報記録再生方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は光情報記録媒体及び光情報記録媒体の情報記録再生方法に関し、より詳しくは、高転送レートが可能な追記型媒体として利用することができる光情報記録媒体及び光情報記録媒体の情報記録再生方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、コンピュータ用情報のみならず音声や静止画像、動画像などの情報がデジタル化され、取り扱う情報量がきわめて大きくなり、それに伴って、高密度でかつ高速に大量のデータの記録再生ができる情報記録媒体が求められている。この要求に応えて、DVD-R、DVD-RAM、DVD-RW 等の光情報記録

媒体が製品化されている。さらに、C P Uの処理速度の一層の向上や周辺機器及びソフトウェア等の整備・発展が進み、膨大な画像情報や音声信号を自由自在に取り扱う環境が整いつつある今日、光情報記録媒体に要求される性能は、大容量化とともに、高速化のニーズがますます高まっている。

#### 【0003】

ここで、レーザー光の照射による情報の記録再生を行う光情報記録媒体（光ディスク）には、1回だけの記録が可能で書換が不可能な追記型媒体と、繰り返し記録が可能な書換型媒体とがあることが知られている。なかでも、追記型媒体は記録情報の書換が不可能であるため、情報の改ざんが問題となる公文書等の記録に適している。

#### 【0004】

追記型媒体としては、有機色素を記録材料とするものと、相変化型のものが広く用いられている。有機色素を記録材料とするものは、例えば、ベンゾフェノン系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、シアニン系色素等の感光性有機色素を使用するものである。また、追記型媒体のうち、相変化型のものは、Te-Ox膜やTe-Ox-Pd膜等にレーザー光を照射することにより相変化させ、この相変化に伴う反射率変化を検出することにより再生を行うものである（例えば、特許文献1参照）。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開昭61-168151号公報

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

光情報記録媒体に求められているこのような高速化の観点からは、従来の追記型媒体には以下のようないわゆる問題が存在する。例えば、有機色素を記録材料とする場合は、媒体の線速度を速くして高速記録を行う際に記録感度が不十分となりやすく、高転送レートの実現が困難である。また、短波長の記録・再生光に対する有機色素の設計が難しいという問題もある。

#### 【0007】

また、Te-Ox膜やTe-Ox-Pd膜を使った追記型の相変化記録膜の場合は、非晶質の記録層にレーザー光を照射して、記録層を結晶化温度以上融点未満の温度まで昇温することにより結晶粒を成長させ、結晶記録マークを形成するものであるが、この相変化の過程で、結晶化が完了するまでに長い時間を要し、高転送レートの実現が難しい。

### 【0008】

一方、これに対して、書換型媒体のなかでも相変化型材料を使用するものは、例えば、Te-Ge系、As-Te-Ge系、In-Sb-Te、Ga-Sb-Te等で形成される結晶質記録層に高パワーレベルのレーザー光を照射して溶融させ、溶融状態から急冷することにより非晶質記録マークを形成することが行われる。このように、記録マークの形成方法が、結晶質記録層を非晶質に相変化させて記録するものであるため、追記型相変化記録膜に比べて、マーク形成時間が比較的短く、高転送レートを実現しやすい可能性がある。さらに、この結晶質記録層は、レーザー光を瞬時に吸収して融点に達するため、記録に際して有機色素の分解を伴う方式の追記型媒体に比べても、高感度であり、記録パワーは記録線速に大きく依存しないという利点を有している。

### 【0009】

このような背景の下、我々は、このような書換型媒体において使用されている（結晶質／非晶質）相変化型材料を追記型媒体に利用する可能性の検討を進めたところ、例えば、（1. 1mm基板／Ag合金反射膜／ZnS-SiO<sub>2</sub>保護膜／GeSbTe系記録膜／ZnS-SiO<sub>2</sub>保護膜／0.1mmカバー層）の構成を有する膜面入射型の書換型媒体は、波長405nmの青色レーザ光を用いて情報の記録再生を行う場合は、ダイレクトオーバライトが困難であるという現象に着目した。このような現象が生じる理由としては、赤色レーザ光に比べて青色レーザ光のビームスポット径が小さいこと、また、非晶質記録マークの熱吸収率が結晶質の熱吸収率よりも大きいこと、等が挙げられる。このため、青色レーザ光が非晶質記録マークに照射された場合、赤色レーザ光の場合と比べて、非晶質マークを結晶化するために必要な時間が短いために、非晶質マークが完全に結晶化できなくなる、或いは、非晶質記録マーク上に情報を上書きする場合と

結晶質スペース上に情報を上書きする場合とで記録マークの長さが揃わないこと等が考えられる。

### 【0010】

しかしながら、このような（結晶質→非晶質）相変化型記録材料は、以下の理由により、追記型媒体としては利用が困難であるという問題がある。即ち、結晶質GeSbTe系記録膜にレーザ光を用いて非晶質記録マークを形成した後、再び、この非晶質記録マークに、低パワーレベルのレーザー光を2～3回照射する操作を行うと非晶質記録マークは結晶化し、その結果、記録されていた情報は完全に消去され、新しい情報のオーバーライトが可能になってしまう。このため、たとえ波長405nmの青色レーザ光を用いて情報の記録再生を行う場合でも、このままでは、追記型媒体として利用することができない。

### 【0011】

本発明は、このように、従来、書換型媒体に使用される相変化型の結晶質記録層を利用した追記型媒体を開発する際の技術的課題を解決すべくなされたものであり、その目的とするところは、高転送レートが可能な追記型の光情報記録媒体及び光情報記録媒体の情報記録再生方法を提供することにある。

### 【0012】

#### 【課題を解決するための手段】

かかる目的を達成するために、本発明が適用される光情報記録媒体は、記録層が非晶質相から結晶相に相変化することを抑制するための消去防止層を、結晶質記録層に接して設けている。即ち、本発明が適用される光情報記録媒体は、基板と、基板上に設けられ、光照射を受けて結晶相から非晶質相に相変化することにより情報が記録される記録層と、この記録層に接して設けられ、記録層を相変化させて形成した非晶質相から結晶相に相変化することを抑制する消去防止層と、を備えることを特徴とする。この消去防止層は、記録層が非晶質相から再度結晶相に可逆的に相変化することを抑制するものである。このような消去防止層は、600℃以上の温度で物理的又は化学的に変化する元素又は化合物を含有することを特徴とするものである。具体的には、消去防止層は、少なくともコバルト元素又はコバルト化合物を含有する層であることを特徴とし、この消去防止層は、

厚さが1 nm以上5 nm以下であることが好ましい。さらに、本発明が適用される光情報記録媒体は、記録層は、基板側若しくは基板とは反対側からレーザ光を照射して情報の記録再生を行うことを特徴とするものである。

#### 【0013】

また、本発明が適用される光情報記録媒体は、結晶質の相変化型記録材料から形成され、波長500 nm以下の光を照射することにより情報を記録する記録層と、記録層に接して設けられ、光の照射によって、記録層への情報のオーバーライトを防止する消去防止層と、を備えることを特徴とするものである。この消去防止層は、相変化材料と結合して、記録層への情報のオーバーライトを抑制する物質を生成する元素又は化合物を含有することを特徴とすることができる。具体的には、消去防止層は、少なくとも酸化コバルト(IV)コバルト(II)を含有することを特徴とする。さらに、記録層は、相変化型記録材料を相変化させて形成した非晶質相に連続光を照射した際に、非晶質相が結晶相に相変化しないことを特徴としている。

#### 【0014】

一方、本発明が適用される光情報記録媒体は、基板と、結晶質の記録層と、を備え、記録層の片側又は両側に、少なくともコバルト元素又はコバルト化合物を含有する層が形成されていることを特徴とすることができる。この記録層は、波長500 nm以下の光照射を受けて結晶相から非晶質相に相変化する際に、コバルト元素又はコバルト化合物が、物理的又は化学的に変化することを特徴とするものである。また、記録層は、900°C近傍で結晶構造が変化するコバルト元素又はコバルト化合物を含有する層を備えていることを特徴としている。

#### 【0015】

さらに、本発明は、基板上に形成された結晶質の相変化型記録材料からなる記録層と、記録層に形成された非晶質記録マークが消去されることを防止するため記録層に接して設けられた消去防止層とを備えた光情報記録媒体に、基板側若しくは基板とは反対側から、波長500 nm以下のレーザ光を記録層に照射して、情報の記録又は再生を行うことを特徴とする光情報記録媒体の情報記録再生方法として把握することができる。

### 【0016】

尚、本発明が適用される光情報記録媒体においては、基板上に形成される記録層は、基板表面に直接形成される場合の他、必要に応じて、基板と記録層との間に、例えば、反射層、誘電体層、保護層等の他の層を介して形成される場合も含まれる。

### 【0017】

#### 【発明の実施の形態】

以下、図面に基づき本実施の形態が適用される光情報記録媒体および光情報記録媒体の記録再生方法について詳述する。

##### (第1の実施形態)

図1は、本実施の形態が適用される光情報記録媒体の第1の実施形態の構造を説明するための図である。ここに示された単板型の膜面入射型光ディスクは、透明な基板11と、この基板11上に順番に形成された反射層12、第1誘電体層13、相変化材料からなる記録層14、記録層14のレーザ光が入射する側に接して設けられた消去防止層15、第2誘電体層16の各層が積層され、さらに、第2誘電体層16の上に紫外線硬化樹脂によって透明なカバー層17が形成されている。レーザ光は、カバー層17側から第2誘電体層16及び消去防止層15を介して、記録層14に入射し、情報の記録再生が行われる。尚、情報の記録再生は、例えば、波長500nm以下のレーザ光が使用される。

### 【0018】

基板11は、例えば、直径120mm、厚さ1.1mmのポリカーボネート樹脂板の表面に、幅0.16μm、深さ24nmの溝が0.32μmピッチで形成され、射出成形によって作製される。この基板11には、ディスク認識情報やアドレス情報を、溝のウォブルによってあらかじめ記録してある。これらの情報はプリピットによっても形成可能である。なお、情報記録用のトラックとしては溝あるいは溝間のどちらか一方が用いられる。

### 【0019】

基板11の材料としては、特に限定されないが、通常、従来から基板材料として用いられている、例えばアクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリカーボネー

ト樹脂、ポリオレフィン系樹脂(特に非晶質ポリオレフィン)、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂からなるもの、ガラスからなるもの、ガラス上に光硬化性樹脂等の放射線硬化性樹脂からなる樹脂層を設けたもの等は、何れも基板11の材料として使用することができる。尚、高生産性、コスト、耐吸湿性等の点からは、射出成型ポリカーボネートが好ましい。

### 【0020】

反射層12は、金属または合金により構成される厚さ50～200nmのものである。具体的には、例えば、Au、Al、Ag、Cu、Ti、Cr、Ni、Pt、Ta、CrおよびPdの金属を単独あるいは合金にして用いることが可能である。さらに、これらを主成分とする以外に、例えば、Mg、Se、Hf、V、Nb、Ru、W、Mn、Re、Fe、Co、Rh、Ir、Cu、Zn、Cd、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属および半金属を含むこともできる。

### 【0021】

第1誘電体層13の厚さは15～35nm、第2誘電体層16の厚さは50～150nmで、記録層14の両側に設けられる。第1誘電体層13及び第2誘電体層16を形成する材料は、特に限定されないが、例えば、ZnS・SiO<sub>2</sub>の混合物；SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の酸化物；SiN、GeN、TaN、AlN等の窒化物等が挙げられる。

### 【0022】

記録層14は、相変化型記録材料から構成され、厚さ6～20nmの相変化型結晶記録層である。相変化型記録材料による記録層14は、変形が生じにくい点で優れている。相変化型結晶記録層は、結晶/非結晶という物質の相変化によりデータを読み書きする。相変化型記録材料の具体例としては、例えば、Sb-Te系、Ge-Te系、Ge-Sb-Te系、In-Sb-Te系、Ag-In-Sb-Te系、MA-Ge-Sb-Te系(MAはAu、Cu、Pd、Ta、W、Ir、Sc、Y、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Ag、Tl、S、SeおよびPtのうちの少なくとも1元素)、Sn-Sb-Te系、In-Se-Tl系、In-Se-Tl-MB系(MBはAu、Cu、Pd

、Ta、W、Ir、Sc、Y、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Ag、Tl、S、SeおよびPtのうちの少なくとも1元素)、Sn-Sb-Se系などの材料が挙げられる。

#### 【0023】

本実施形態においては、記録層14をこのような相変化型記録材料を用いて形成し、記録層14に基板11と反対側に設けた透明なカバー層17側から、例えば、波長500nm以下のレーザー光を入射させて情報の記録・再生を行う。なお、基板11側からレーザー光を入射させて情報の記録・再生を行うことも可能である。記録層14を構成する相変化型記録材料の融点は、少なくとも300℃以上、好ましくは、300℃～800℃、さらに好ましくは、600℃～700℃であることが望ましい。

#### 【0024】

消去防止層15は、少なくとも、200℃程度の温度下において物理的又は化学的に安定であり、且つ、600℃以上、好ましくは800℃以上の温度下において、物理的又は化学的に変化する元素又は化合物を含有する薄層である。本実施形態において、消去防止層15は相変化型記録材料からなる記録層14のレーザ光が入射する側に接して設けられる。ここで、600℃以上の温度下において、物理的又は化学的に変化するとは、例えば、分解、融解、相転移、相変化、結晶構造の変化等が挙げられる。本実施形態が適用される膜面入射型光ディスクにおいては、相変化型記録材料から構成される記録層14が、レーザ光を照射されることにより初期化される際の温度は、約200℃程度であり、また、記録層14に青色レーザ光を照射して、相変化型記録材料の結晶/非結晶という相変化により情報を記録する際の温度は、約600℃以上であると考えられる。従って、本実施形態において、消去防止層15は、記録層14が初期化される際の温度においては安定な状態を保持し、記録層14に青色レーザ光を照射して、相変化型記録材料の結晶/非結晶という相変化により情報を記録する際の温度において、物理的又は化学的に変化すると考えられる。

#### 【0025】

本実施形態の膜面入射型光ディスクにおいて、消去防止層15を記録層14の

レーザ光が入射する側に接して設けることにより、記録層14に記録されていた情報を消去するために、連続光を照射して非晶質記録マークの結晶化操作を施しても、非晶質記録マークが結晶質に戻ることがない。そのために、記録されていた情報が消去されず、且つ、新しい情報のオーバーライトが出来なくなり、その結果、（結晶質／非晶質）相変化型記録材料からなる記録層14は、追記型媒体として利用することができる。

### 【0026】

消去防止層15は、少なくともCo（コバルト）元素又はコバルト化合物を含有する薄層として形成されることが好ましい。消去防止層15の厚さは、1～5nmの範囲で形成される。消去防止層15の厚さが過度に小さいと、オーバーライトが可能になる、また、消去防止層15の厚さが過度に大きいと光の吸収が増加し、記録感度が低下する。コバルト化合物としては、酸化コバルト(IV)コバルト(II)（ $Co_3O_4$ ）が挙げられる。酸化コバルト(IV)コバルト(II)、200℃程度の温度では安定な状態を保持し、800～1000℃の温度範囲で分解する性質を示す。酸化コバルト(IV)コバルト(II)は、900℃近傍の温度で、酸化コバルト(II)（ $CoO$ ）に変化することが知られている（Constitution of Binary Alloys Second Edition: McGRAW-HILL BOOK COMPANY, 1985, P487～P488）。また、結晶構造は、酸化コバルト(IV)コバルト(II)のスピネル型から、酸化コバルト(II)のNaCl型へと変化する。

### 【0027】

カバー層17は、厚さ30～100μmで形成される。カバー層17の材料としては、通常、プレポリマー成分及びモノマー成分を、ベンゾフェノンやベンゾインエーテル等の光重合開始剤を用いて硬化反応させた紫外線硬化樹脂を用いることができる。プレポリマー成分としては、例えば、ポリエステルアクリレート、ポリウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレート等が挙げられる。モノマー成分としては、例えば、ジシクロペンタニルジアクリレート、エチレンオキサイド（EO）変性ビスフェノールAアクリレート、トリメチルプロパントリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレートジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

## 【0028】

本実施形態における基板11上に積層される各層は、例えば、以下の方法により形成される。即ち、基板11を複数のスパッタ室を持ち、膜厚の均一性および再現性に優れたスパッタ装置内のロードロック室に設置し、次に、この基板11を第1スパッタ室に移動した後、ターゲットとして $\text{Ag}_{98}\text{Ru}_1\text{Au}_1$ (原子%)を用い、アルゴンガス中で厚さ50nmの $\text{Ag}_{98}\text{Ru}_1\text{Au}_1$ 反射層12を形成する。次いで、この基板11を第2のスパッタ室に移動した後、ターゲットとして $\text{ZnS}$ と $\text{SiO}_2$ の混合物を用い、アルゴンガス中で厚さ20nmの $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ (モル%)第1誘電体層13を形成する。次に、この基板11を第3のスパッタ室に移動した後、 $\text{Ge}_{33}\text{Sb}_{13}\text{Te}_{54}$ (原子%)焼結体ターゲットを用いて、アルゴンガス中で厚さ15nmの $\text{Ge}_{33}\text{Sb}_{13}\text{Te}_{54}$ 記録層14を形成する。次に、この基板11を第4のスパッタ室に移動した後、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ (原子%)焼結体ターゲットを用いてアルゴンガス中で厚さ3nmの $\text{Co}_3\text{O}_4$ (原子%)消去防止層15を形成する。次に、第5スパッタ室に基板11を移動し、第1誘電体層13形成と同様の要領で厚さ55nmの $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ (モル%)第2誘電体層16を形成する。最後に、各層が積層された基板11をスパッタ装置から取り出し、最上層である $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ (モル%)第2誘電体層16の上に紫外線硬化樹脂によって厚さ0.1mmのカバー層17を形成する。

## 【0029】

本実施形態における膜面入射型光ディスクの記録層14の初期化は、例えば、波長810nm、ビーム長径9.6μm、短径1μmの橢円ビームを持つレーザ光を照射することにより行われる。グルーヴ記録・再生は、初期化を行った光ディスクを、線速5.28m/secになるように回転させ、カバー層17を介して、例えば、波長405nmの半導体レーザ光を、開口数0.85の対物レンズにより集光させ、プッシュプル方式でトラッキング制御を行いながら行う。記録にはレーザーパワーを4.5mWと0.3mWの間で変調した波形を用い、記録パルスを複数に分割するマルチパルス記録波形を用いる。

## 【0030】

本実施形態における膜面入射型光ディスクに、单一パターンをグルーヴ部に記

録し、再生パワーを0.3mW、解像帯域幅を30kHz、ビデオ帯域幅を10Hzとして、C/N比をスペクトルアナライザーを用いて測定したところ、未記録トラックに記録周波数を4.1MHzとして記録した場合は、58.5dBのC/N比が得られた。また、未記録トラックに記録周波数を11.0MHzとして記録した場合は、54.5dBのC/N比が得られた。尚、記録周波数4.1MHzとして記録した場合の非晶質記録マーク長は約0.64μmであり、記録周波数11.0MHzとして記録した場合の非晶質記録マーク長は、約0.24μmである。

### 【0031】

本実施形態における膜面入射型光ディスクの記録層14は、消去防止層15を、記録層14のレーザ光が入射する側に接して設けることにより、連続光照射により非晶質記録マークの結晶化操作を施しても非晶質記録マークが結晶質に戻ることがない。具体的には、記録周波数を4.1MHzとして信号を記録したトラックに、レーザーパワー1.5mWで連続光を30回照射し、その後、記録周波数を11.0MHzとして单一パターンを上書きする操作を行っても、51.0dBのC/N比しか得らず、单一パターンを記録周波数11.0MHzとして未記録部に記録する場合に比べて、C/N比が3.0dB減少してしまう。この結果は、記録層14にはオーバーライトが出来ないことを示し、即ち、本実施形態における膜面入射型光ディスクが、書換型媒体で使用されている相変化型記録材料を用いた追記型媒体として有効であることを示している。

### 【0032】

本実施形態の膜面入射型光ディスクにおいて、消去防止層15を、記録層14に接して設けることにより、連続光照射により非晶質記録マークの結晶化操作を施しても非晶質記録マークが結晶質に戻らずに、記録層14にはオーバーライトが出来ない結果が得られた理由は明確ではないが、例えば、以下のように考えることができる。即ち、記録層14に青色レーザ光を照射して相変化型記録材料からなる結晶質記録層を溶融させて非晶質記録マークを記録する場合の溶融部分の中心部の温度は約1000°Cと推定でき、この溶融部分の金属と消去防止層15を構成する酸化コバルト(IV)コバルト(II)の酸素原子とが結合することにより生

成された物質が、非晶質記録マークの結晶化を抑制すると考えられる。

### 【0033】

また、他の観点からは、酸化コバルト(IV)コバルト(II)は、900°C近傍の温度で、酸化コバルト(II)に変化することにより、結晶構造が、酸化コバルト(IV)コバルト(II)のスピネル型から、酸化コバルト(II)のNaCl型へと変化することが原因であると考えられる。即ち、酸化コバルト(IV)コバルト(II)は、2価の $\text{Co}^{2+}$ イオンと3価の $\text{Co}^{3+}$ イオンとが一つの単位格子中に存在する混合原子価酸化物であるため、結晶構造としては不安定であり、結晶面に欠陥が生じやすい。一方、酸化コバルト(II)は、 $\text{Co}^{2+}$ が酸素原子と正六面体を形成しており、結晶構造としては安定であるため、結晶面に欠陥を生じにくい。一般的に結晶面に欠陥が存在するような場合には極めて容易に結晶核が生成されることが知られている。このことから、情報記録時に記録層14が溶融した際に、消去防止層15が酸化コバルト(IV)コバルト(II)から酸化コバルト(II)に変化して、記録層14の非晶質記録マークと消去防止層15との境界面には結晶核が生成されにくい状態が生じ、このために、一旦非晶質になった部分の結晶化が困難になるとえることもできる。

### 【0034】

尚、本実施形態における膜面入射型光ディスクの相変化型記録材料から形成したGe<sub>33</sub>Sb<sub>13</sub>Te<sub>54</sub>記録層14は、波長405nmのレーザ光を用いてダイレクトオーバライトが出来ない。即ち、記録周波数を4.1MHzとして記録したトラックに、記録周波数を11.0MHzとして上書き操作を行っても、单一パートーンを未記録部に記録周波数11.0MHzとして記録する場合に比べて、C/N比が4.5dB減少し、波長405nmのレーザ光ではオーバライトができない結果が得られる。

### 【0035】

また、本実施形態の膜面入射型光ディスクに波長810nmのレーザ光による初期化処理を行わない場合は、例えば、波長405nmの半導体レーザ光を開口数0.85の対物レンズによる記録再生を試みた場合は、トラッキング制御が困難である。たとえ、トラッキング制御を行いながら、記録周波数を4.1MHz

としてランド／グルーヴ記録をした場合、初期化処理を行った場合に比較して、記録再生の信号振幅が1/10以下に減少する。また、本実施形態は、基板11の溝部（グルーヴ）記録の場合について説明したが、溝間（ランド）記録、あるいはランド・グルーヴの両方に情報の記録を行った場合も同様な効果が得られる。

### 【0036】

（第2の実施形態）

図2は、本実施の形態が適用される光情報記録媒体の第2の実施形態の構造を説明するための図である。ここに示された単板型の膜面入射型光ディスクは、消去防止層15が記録層14のレーザ光が入射する側と反対側に接して設けられている。図2に示すように、基板11上に、厚さ50nmのAg98Ru1Au1反射層12、厚さ18nmの(ZnS)80(SiO<sub>2</sub>)20(モル%)第1誘電体層13、厚さ3nmのCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(原子%)消去防止層15、厚さ15nmのGe<sub>33</sub>Si<sub>13</sub>Te<sub>54</sub>(原子%)記録層14、厚さ60nmの(ZnS)80(SiO<sub>2</sub>)20(モル%)第2誘電体層16、カバー層17が順次積層されている。各層は、第1の実施形態の同様な方法により形成される。

### 【0037】

本実施形態における膜面入射型光ディスクの記録層14は、消去防止層15を、記録層14のレーザ光が入射する側と反対側に接して設けることにより、第1の実施形態における場合と同様に、連続光照射により非晶質記録マークの結晶化操作を施しても記録層14にはオーバーライトが出来ない結果が得られる。即ち、未記録トラックに記録周波数を4.1MHzとして信号を記録したトラックに、レーザーパワー1.5mWで連続光を30回照射すると、ここに記録周波数を11.0MHzとして单一パターンを上書きする操作を行っても、未記録トラックに記録する場合に比べて、C/N比が2.5dB減少してしまう。

### 【0038】

また、第1の実施形態における場合と同様に、記録層14は、波長405nmのレーザ光を用いてダイレクトオーバーライトが出来ない。即ち、記録周波数4.1MHzで記録した場合、58.0dBのC/N比が得られるが、ここに記録周

波数を11.0MHzで上書き操作を行っても、未記録トラックに記録する場合に比べて、C/N比が3.5dB減少してしまう。

### 【0039】

(第3の実施形態)

図3は、本実施の形態が適用される光情報記録媒体の第3の実施形態の構造を説明するための断面図である。ここに示された単板型の膜面入射型光ディスクは、2つの消去防止層が記録層14の両側に接して設けられている。図3に示すように、基板11上に、 $Ag_{98}Ru_1Au_1$  (原子%) からなる厚さ50nmの反射層12と、 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$  (モル%) からなる厚さ18nmの第1誘電体層13と、 $Co_3O_4$  (原子%) からなる厚さ2nmの第1消去防止層15aと、 $Ge_{33}Sb_{13}Te_{54}$  (原子%) からなる厚さ15nmの記録層14と、 $Co_3O_4$  (原子%) からなる厚さ2nmの第2消去防止層15bと、さらに、 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$  (モル%) からなる厚さ60nmの第2誘電体層16と、カバー層17とが順次積層されている。

### 【0040】

本実施形態における膜面入射型光ディスクの記録層14は、第1消去防止層15aと第2消去防止層15bとを、記録層14の両側にそれぞれ接して設けることにより、第1の実施形態における場合と同様に、連続光照射により非晶質記録マークの結晶化操作を施しても記録層14にはオーバーライトが出来ない結果が得られる。即ち、未記録トラックに記録周波数を4.1MHzとして信号を記録したトラックに、レーザーパワー1.5mWで連続光を30回照射すると、ここに記録周波数を11.0MHzとして单一パターンを上書きする操作を行っても、未記録トラックに記録する場合に比べて、C/N比が3.5dB減少してしまう。

### 【0041】

また、第1の実施形態における場合と同様に、記録層14は、波長405nmのレーザ光を用いてダイレクトオーバーライトが出来ない。即ち、記録周波数4.1MHzで記録した場合、57.5dBのC/N比が得られるが、ここに記録周波数を11.0MHzで上書き操作を行っても、未記録トラックに記録する場合

に比べて、C/N比が4.0 dB減少してしまう。

#### 【0042】

尚、図4は、従来の光情報記録媒体の構造を説明するための図である。ここには、消去防止層を設けない単板型の膜面入射型光ディスクが示されている。図4に示すように、基板11上に、厚さ50 nmのAg98Ru1Au1(原子%)反射層12と、厚さ20 nmの(ZnS)80(SiO<sub>2</sub>)20(モル%)第1誘電体層13と、厚さ15 nmのGe33Sb13Te54(原子%)記録層14と、厚さ60 nmの(ZnS)80(SiO<sub>2</sub>)20(モル%)第2誘電体層16と、カバー層17とが順次積層されている。

#### 【0043】

このような従来の光情報記録媒体である膜面入射型光ディスクは、未記録トラックに記録周波数を4.1 MHzとして信号を記録したトラックに、レーザーパワー1.5 mWで連続光を3回照射した後、記録周波数を11.0 MHzとして単一パターンを上書きすると、未記録トラックに記録周波数11.0 MHzで記録した場合と同じ55.0 dBのC/N比が得られる。この結果は、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(原子%)消去防止層を、Ge33Sb13Te54記録層14に接して形成しない場合は、連続光を複数回照射すれば、非晶質記録マークの結晶化が進み、オーバーライトが可能になるために、追記型媒体として利用できることを示している。

#### 【0044】

もっとも、このような従来の光情報記録媒体である膜面入射型光ディスクも、波長405 nmのレーザ光を用いる場合は、ダイレクトオーバーライトが出来ない。即ち、記録周波数4.1 MHzで記録した場合、59.0 dBのC/N比が得られ、ここに記録周波数を4.1 MHzとして信号を記録したトラックに、記録周波数を11.0 MHzとして上書き操作を行っても、未記録トラックに記録周波数を11.0 MHzとして記録する場合に比べて、C/N比が1.0 dB減少してしまう。

#### 【0045】

(第4の実施形態)

図5は、本実施の形態が適用される光情報記録媒体の第4の実施形態の構造を

説明するための断面図である。ここに示された貼合せ型の基板入射型光ディスクは、消去防止層15が記録層14のレーザ光が入射する側に接して設けられている。図5に示すように、基板18と、この基板18上に、厚さ40nmの(ZnS)80(SiO<sub>2</sub>)20(モル%)第2誘電体層16と、厚さ2nmのCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(原子%)消去防止層15と、厚さ20nmのGe<sub>33</sub>Si<sub>13</sub>T<sub>54</sub>(原子%)記録層14と、厚さ20nmの(ZnS)80(SiO<sub>2</sub>)20(モル%)第1誘電体層13と、厚さ10nmのAl<sub>99</sub>Ti<sub>1</sub>(wt%)反射層19とが順次積層され、その上に紫外線硬化型樹脂接着剤層20を介して0.6mmのポリカーボネート樹脂板18'が貼り合わされている。尚、レーザ光は、基板18側から記録層14に照射される。

#### 【0046】

基板18は、射出成形によって、直径120mm、厚さ0.6mmのポリカーボネート樹脂製板の表面に、幅0.34μm、深さ30nmの溝が、0.68μmピッチで形成されている。この基板18にはディスク認識情報やアドレス情報などを、溝のウォブルによってあらかじめ記録してある。これらの情報は、プリピットによっても形成可能である。この基板18上に、第2誘電体層16、消去防止層15、記録層14、第1誘電体層13、反射層19を順次成膜した。そして、最上層の上に、紫外線硬化型樹脂接着剤層20をスピンドルコートにより形成し、薄膜を成膜していない直径120mm、厚さ0.6mmのポリカーボネート樹脂板18'を貼り合わせた。尚、このように作製した基板入射型光ディスクの記録層14の初期化の条件と方法は、第1の実施形態において説明したものと同様である。

#### 【0047】

本実施形態における貼合せ型の基板入射型光ディスクの記録層14は、消去防止層15を、記録層14のレーザ光が入射する側に接することにより、第1の実施形態における場合と同様に、連続光照射により非晶質記録マークの結晶化操作を施しても記録層14にはオーバーライトが出来ない結果が得られる。即ち、未記録トラックに記録周波数を4.1MHzとして信号を記録したトラックに、レーザーパワー1.5mWで連続光を30回照射すると、ここに記録周波数

を11.0MHzとして单一パターンを上書きする操作を行っても、未記録トラックに記録する場合に比べて、C/N比が3.0dB減少してしまう。

#### 【0048】

また、この貼合せ型の基板入射型光ディスクの記録層14は、波長405nmのレーザ光を用いてダイレクトオーバーライトが出来ない。即ち、記録周波数4.1MHzで記録した場合、54.5dBのC/N比が得られるが、ここに記録周波数を11.0MHzで上書き操作を行っても、未記録トラックに記録する場合に比べて、C/N比が5.0dB減少してしまう。

#### 【0049】

(第5の実施形態)

本実施の形態が適用される光情報記録媒体の第5の実施形態は、貼合せ型の基板入射型光ディスクであって、消去防止層が記録層のレーザ光が入射する側と反対側に接して設けられている構造を有する。前述した第4の実施形態と略同様な構造を有するので、図面を省略する。本実施形態における貼合せ型の基板入射型光ディスクは、基板上に、厚さ40nmの(ZnS)<sub>80</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(モル%)第2誘電体層、厚さ20nmのGe<sub>33</sub>Si<sub>13</sub>T<sub>54</sub>記録層、厚さ2nmのCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(原子%)消去防止層、厚さ20nmの(ZnS)<sub>80</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(モル%)第1誘電体層、厚さ100nmのAl<sub>99</sub>Ti<sub>1</sub>(wt%)反射層を順次成膜し、薄膜を成膜していない直径120mm、厚さ0.6mmのポリカーボネート樹脂板を、紫外線硬化型樹脂接着剤層を介して貼り合わせて作製される。尚、レーザ光は、基板側から記録層に照射される。

#### 【0050】

本実施形態における貼合せ型の基板入射型光ディスクの記録層は、消去防止層を、記録層のレーザ光が入射する側と反対側に接して設けることにより、連続光照射により非晶質記録マークの結晶化操作を施しても非晶質部分が結晶質に戻らず、記録層にはオーバーライトが出来ない結果が得られる。即ち、未記録トラックに記録周波数を4.1MHzとして信号を記録したトラックに、レーザーパワー1.5mWで連続光を30回照射すると、ここに記録周波数を11.0MHzとして单一パターンを上書きする操作を行っても、未記録トラックに記録する場

合に比べて、C/N比が2.0dB減少してしまう。

#### 【0051】

また、記録層は、波長405nmのレーザ光を用いてダイレクトオーバーライトが出来ない。即ち、記録周波数4.1MHzで記録した場合、54.0dBのC/N比が得られるが、ここに記録周波数を11.0MHzで上書き操作を行っても、未記録トラックに記録する場合に比べて、C/N比が2.5dB減少してしまう。

#### 【0052】

(第6の実施形態)

本実施の形態が適用される光情報記録媒体の第6の実施形態は、貼合せ型の基板入射型光ディスクであって、2個の消去防止層が1個の記録層の両側にそれぞれ接して設けられている構造を有するものである。前述した第3の実施形態と略同様な構造を有するので、図面を省略する。本実施形態における貼合せ型の基板入射型光ディスクは、基板上に、厚さ40nmの(ZnS)<sub>80</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(モル%)第2誘電体層、厚さ2nmのCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(原子%)第1消去防止層、厚さ20nmのGe<sub>33</sub>SB<sub>13</sub>Te<sub>54</sub>記録層、厚さ2nmのCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(原子%)第2消去防止層、厚さ20nmの(ZnS)<sub>80</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(モル%)第1誘電体層、厚さ100nmのAl<sub>99</sub>Ti<sub>1</sub>(wt%)反射層を順次成膜し、薄膜を成膜していない直径120mm、厚さ0.6mmのポリカーボネート樹脂板と貼り合わせて作製される。

#### 【0053】

本実施形態における貼合せ型の基板入射型光ディスクの記録層は、消去防止層を、記録層の両側に接して設けることにより、連続光照射により非晶質記録マークの結晶化操作を施しても、記録層にはオーバーライトが出来ない結果が得られる。即ち、未記録トラックに記録周波数を4.1MHzとして信号を記録したトラックに、レーザーパワー1.5mWで連続光を30回照射すると、ここに記録周波数を11.0MHzとして单一パターンを上書きする操作を行っても、未記録トラックに記録する場合に比べて、C/N比が3.0dB減少してしまう。

#### 【0054】

また、記録層は、波長405nmのレーザ光を用いてダイレクトオーバーライト

が出来ない。即ち、記録周波数4.1MHzで記録した場合、53.0dBのC/N比が得られるが、ここに記録周波数を11.0MHzで上書き操作を行っても、未記録トラックに記録する場合に比べて、C/N比が3.5dB減少してしまう。

#### 【0055】

尚、従来の消去防止層を設けない貼合せ型の基板入射型光ディスクは、例えば、基板上に、厚さ40nmの $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ (モル%)第2誘電体層と、厚さ20nmの $Ge_{33}Sb_{13}Te_{54}$ 記録層と、 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ (モル%)からなる厚さ20nmの第1誘電体層と、厚さ100nmの $Al_{99}Ti_1$ (wt%)反射層とを順次成膜し、これと薄膜を成膜していない直径120mm、厚さ0.6mmのポリカーボネート樹脂板と貼り合わせて作製される。

#### 【0056】

このような従来の光情報記録媒体である貼合せ型の基板入射型光ディスクの記録層も、波長405nmのレーザ光を用いる場合は、ダイレクトオーバーライトが出来ないが、これに連続光を複数回照射すれば、非晶質記録マークの結晶化が進み、オーバーライトが可能になるため、追記型媒体として利用できない。

#### 【0057】

##### 【発明の効果】

かくして本発明によれば、相変化型記録材料を使用する追記型記録媒体として有効な光情報記録媒体が得られる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本実施の形態が適用される光情報記録媒体の第1の実施形態の構造を説明するための図である。

【図2】 本実施の形態が適用される光情報記録媒体の第2の実施形態の構造を説明するための図である。

【図3】 本実施の形態が適用される光情報記録媒体の第3の実施形態の構造を説明するための図である。

【図4】 従来の光情報記録媒体の構造を説明するための断面図である。

【図5】 本実施の形態が適用される光情報記録媒体の第4の実施形態の構

造を説明するための図である。

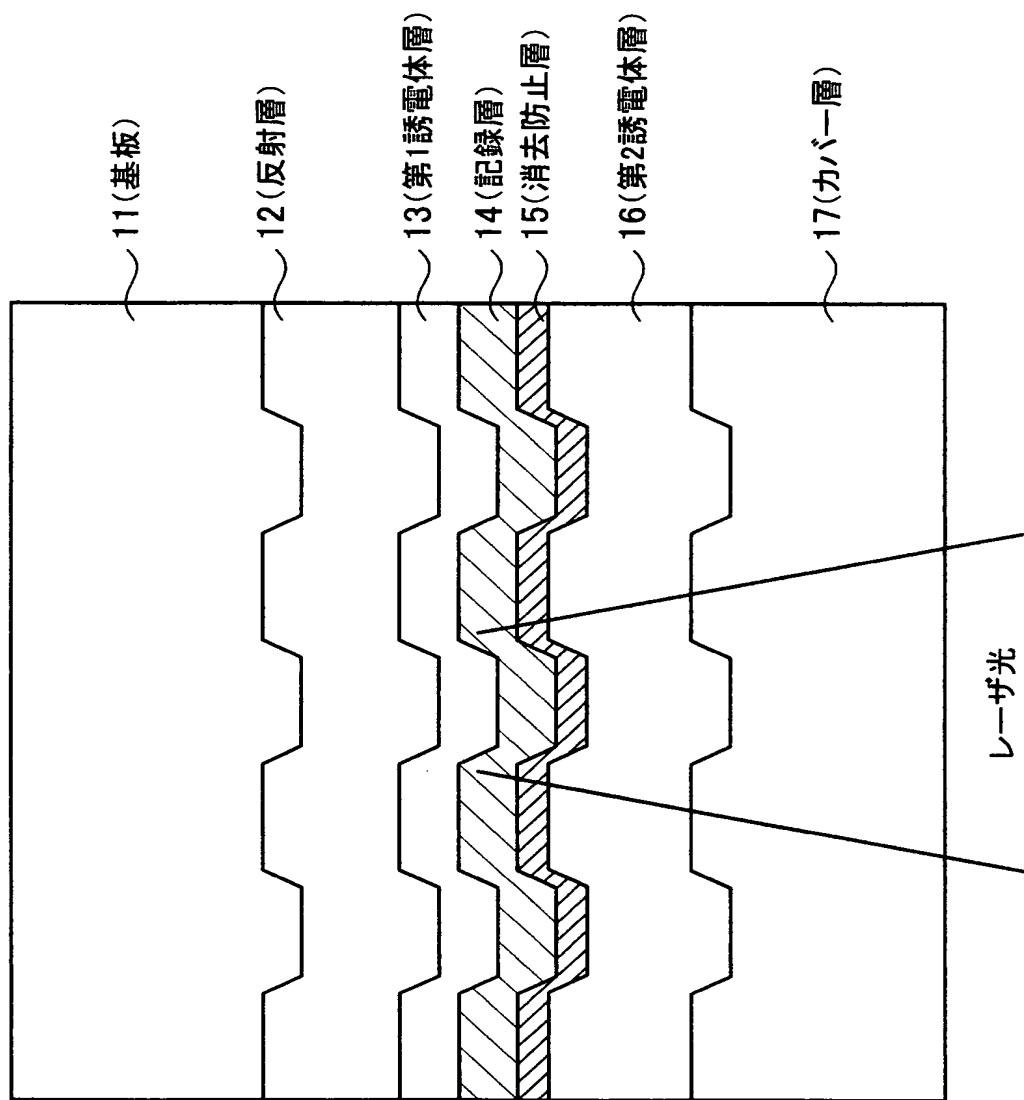
【符号の説明】

11, 18…基板、12…反射層、13…第1誘電体層、14…記録層、15…  
消去防止層、15a…第1消去防止層、15b…第2消去防止層、16…第2誘  
電体層、17…カバー層、18'…ポリカーボネート樹脂板、19…反射層、2  
0…紫外線硬化型樹脂接着剤層

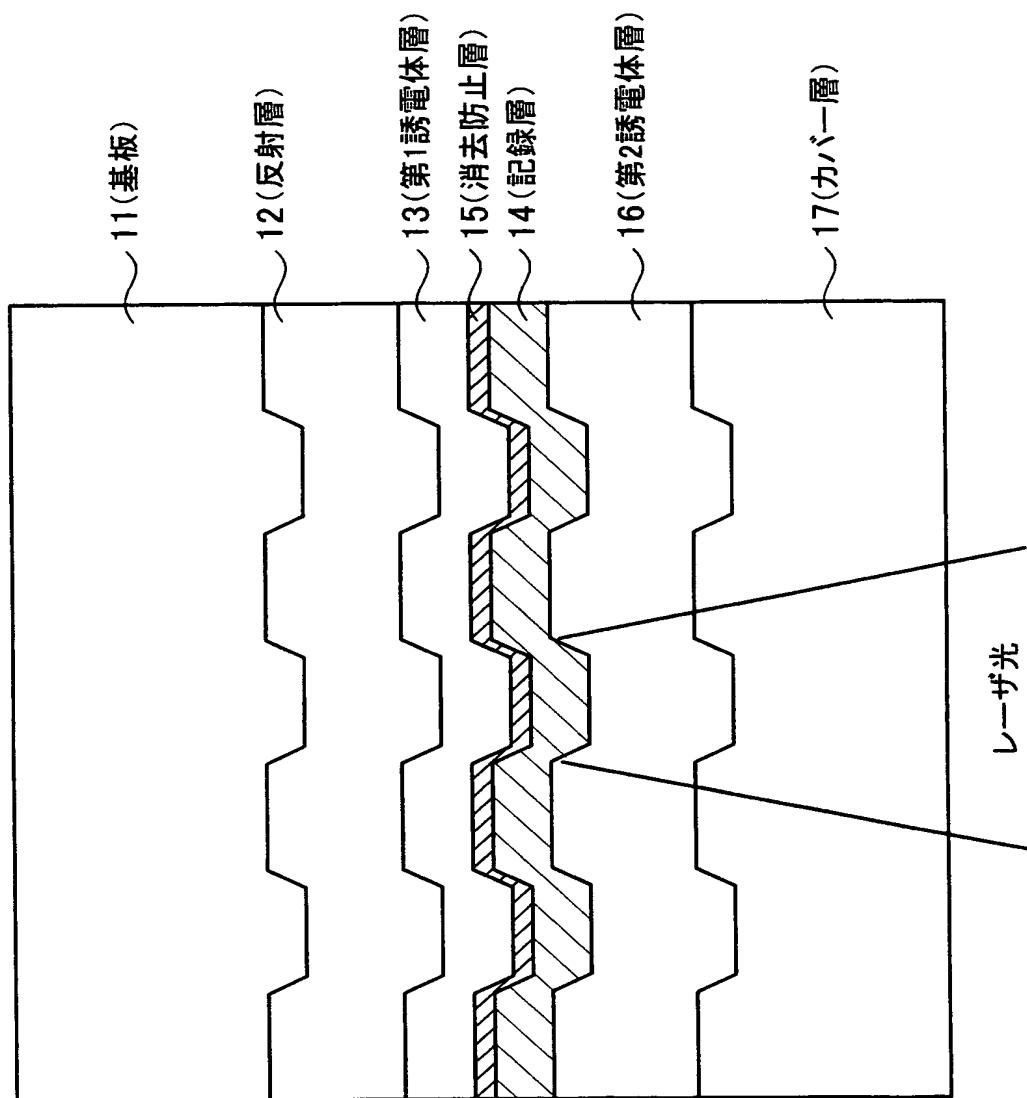
【書類名】

図面

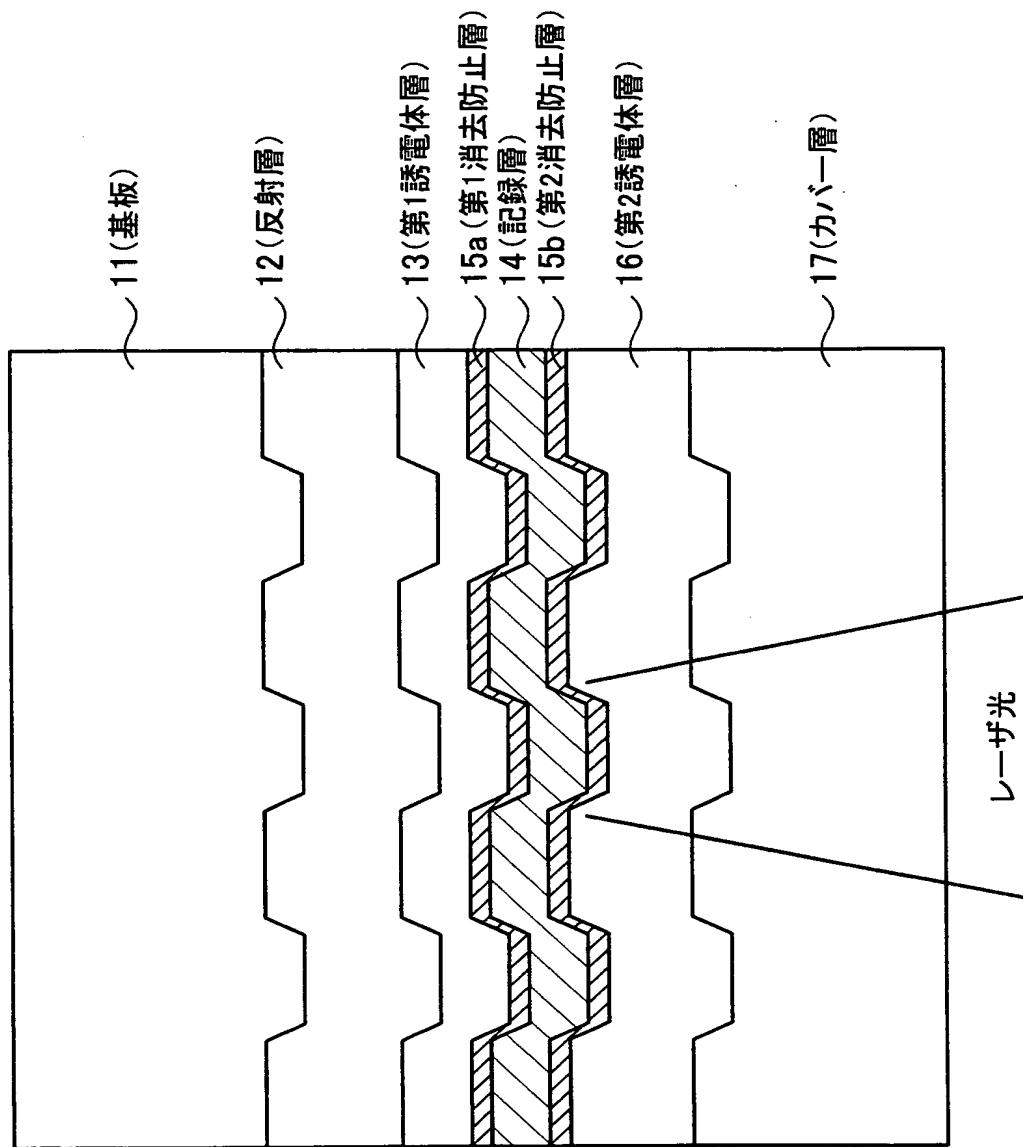
【図 1】



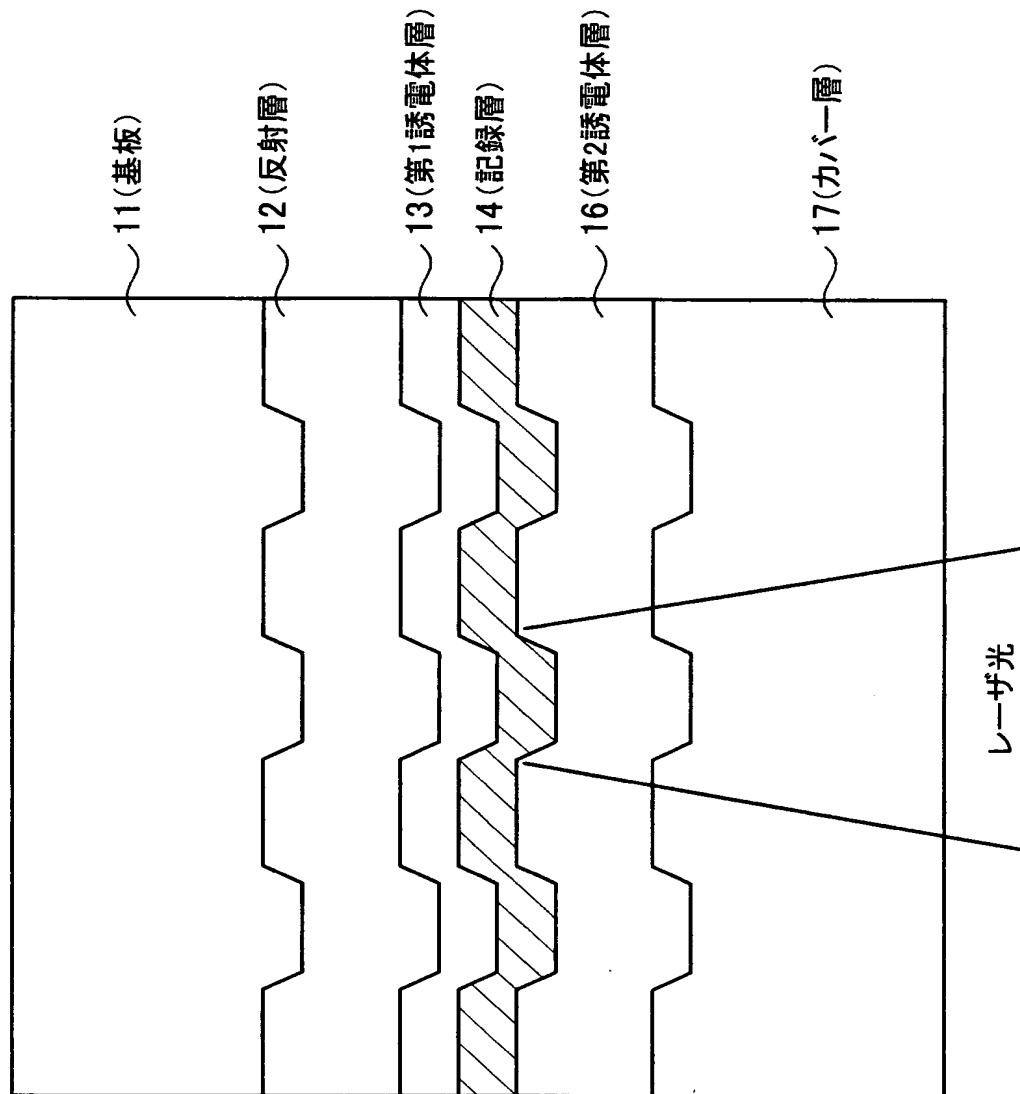
【図2】



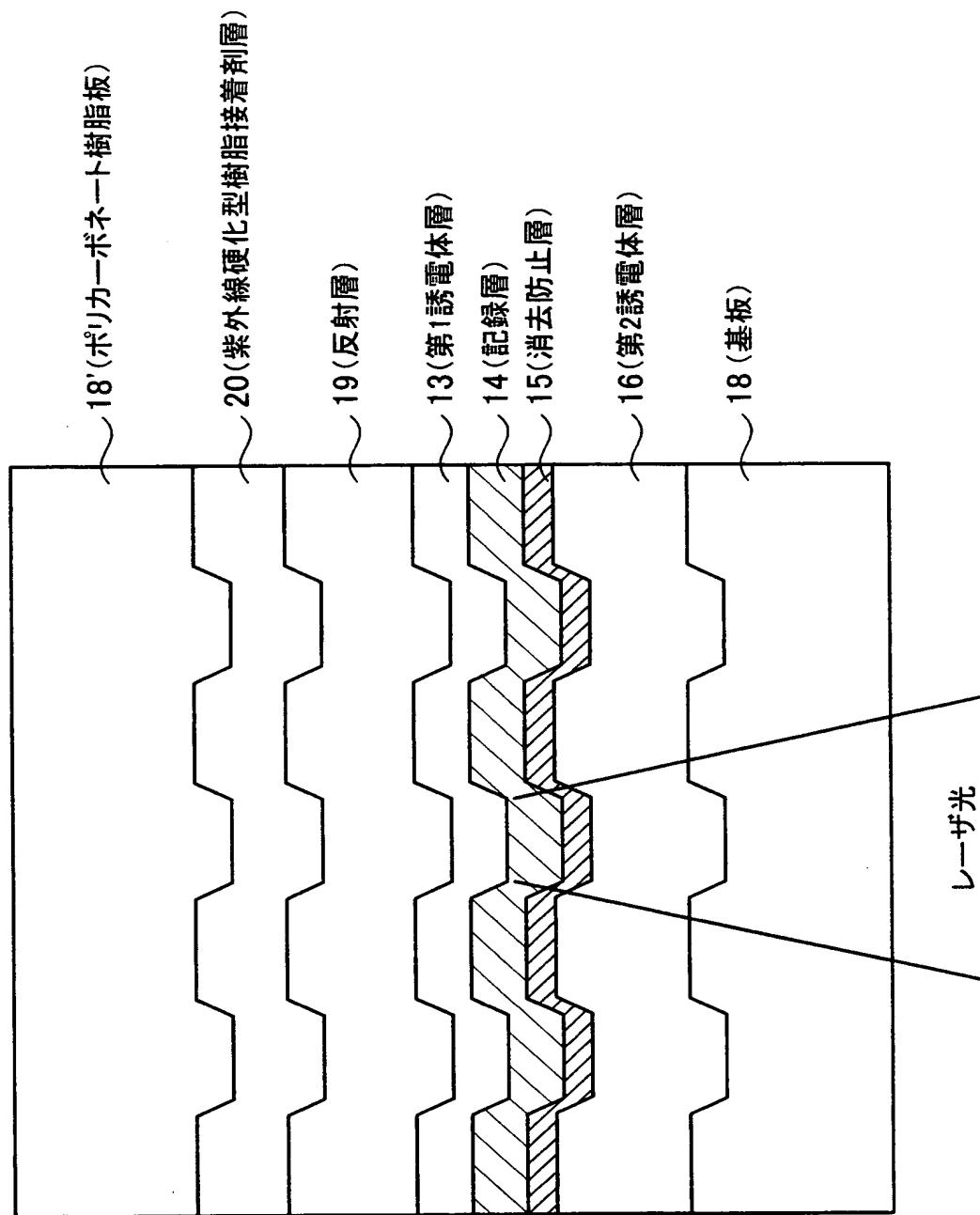
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高転送レートが可能な追記型の光情報記録媒体及び光情報記録媒体の情報記録再生方法を提供すること。

【解決手段】 ポリカーボネート製の基板11上に、反射層12、第1誘電体層13、相変化材料からなる記録層14、消去防止層15、第2誘電体層16、紫外線硬化樹脂からなる透明なカバー層17が積層されて光情報記録媒体が構成される。厚さ1～5nmの酸化コバルト(IV)コバルト(II)から構成された消去防止層15は、波長500nm以下のレーザ光の照射を受けて結晶相から非晶質相に相変化した記録層14が、非晶質相から再び結晶相に相変化することを抑制する。

【選択図】 図1

特願 2002-376731

出願人履歴情報

識別番号 [000005810]

1. 変更年月日 2002年 6月10日

[変更理由] 住所変更

住所 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号  
氏名 日立マクセル株式会社